



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 100 51 762 A 1**

(21) Aktenzeichen: 100 51 762.5  
(22) Anmeldetag: 18. 10. 2000  
(23) Offenlegungstag: 2. 5. 2002

(5) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 L 51/06**  
C 08 F 265/06  
C 08 F 285/00  
C 08 K 5/14  
C 08 K 5/18  
C 09 D 151/06

DE 100 51 762 A 1

(71) Anmelder:  
Röhm GmbH & Co. KG, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:  
Quis, Peter, Dr., 64289 Darmstadt, DE; Rohrer,  
Monika, 63755 Alzenau, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE 198 26 412 A1  
DE 44 46 370 A1  
US 60 20 435

Derwent Abstract, AN 1990-062404/09 WPIDS zu  
JP 02014202 A;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Wässriges MO-PO-System

(57) Die Erfindung beschreibt ein wässriges Monomer-Polymer system, bei welchem in eine wässrige Polymerdispersion Monomere, enthaltend einerseits Polymerisationsstarter wie z. B. Diacylperoxide oder andere und andererseits Polymerisationsaktivatoren wie z. B. tertiäre arylaliphatische Amine oder andere eingeklammert sind. Für sich und auch im Gemisch sind die einzelnen Monomer-Polymer Komponenten lagerstabil. Die Aushärtung (Polymerisation) setzt erst nach Verdunsten des Wassers aus der Dispersion bei deren Verfilmung ein. Verwendung finden die wässrigen Monomere Polymersysteme als Bindemittel für Straßenmarkierungsfarben, Bodenbeschichtungsmittel, Anstriche und Siegelmassen.

DE 100 51 762 A 1

# DE 100 51 762 A 1

1

## Beschreibung

### Gebiet der Erfundung

**[0001]** Die Erfundung betrifft Systeme aus Monomerkomponenten, die in eine wässrige Polymerdispersion eingequollen werden und ein System aus Startern und Aktivatoren. Nach dem Verdunsten der wässrigen Phase verfilmst das Monomer/Polymer system rund die Polymerisation der Monomerkomponente wird gestartet. Es resultiert ein klarer verträglicher Film, der auf eine Pfropfung der neuen entstehenden Polymerphase auf die bestehende schließen lässt.

### Aufgabe

**[0002]** Es besteht die Aufgabe, ein MO-PO-System zu entwickeln, das neben guten mechanischen Eigenschaften den Vorteil bietet, keine oder nur sehr wenig Monomere zu emittieren. Darüber hinaus soll das System einfach handhabbar sein und über eine hohe Lagerstabilität verfügen.

### Lösung

**[0003]** Im Stand der Technik wird die Teilaufgabe der Reduzierung der Monomeremission bei hydrophoben Bindemitteln dadurch gelöst, indem höhersiedende Monomere, wie beispielsweise Butylmethacrylat, anstelle von Anteilen an Methylmethacrylat als Monomerkomponente eingesetzt werden. Die Gehalte an Butylmethacrylat sind aber nicht beliebig steigerbar, z. B. da die entstehenden Polymere zu weich werden. (DE 198 26 412) Das Problem der Monomeremissionen in die Umwelt wird nur zum Teil gelöst, da das niedermolekulare Monomere, wie beispielsweise Methylmethacrylat, immer noch in deutlich messbaren Anteilen vorhanden ist und emittiert.

**[0004]** Gelöst werden diese und weitere Aufgaben durch eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, ein einkomponentiges, reaktives MO-PO-System.

### Erfindungsgemäße Zusammensetzung

#### Komponente A

**[0005]** Komponente A besteht aus einem wässrigen, bereits bekannten Emulsionspolymerisat aus:

1. 1–99 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, an C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkylmethacrylaten.
2. 99–1 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkylacrylaten,
3. 0–0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, einer Ppropfkomponente, chemisch eingebaut im Emulsionspolymerisat.
4. einem ethylenisch ungesättigten Monomer-System. Das Monomer-System der Komponente A enthält 0,1–5 Gew.-%, bezogen auf das ethylenisch ungesättigte Monomer-System, an Peroxid. Die Menge an ethylenisch ungesättigten Monomer-System in der Komponente beträgt 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Emulsionspolymerisat.

#### Komponente B

**[0006]** Komponente B besteht aus einem wässrigen, bereits bekannten Emulsionspolymerisat aus:

1. 1–99 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, an C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-

2

## Alkylmethacrylaten.

2. 99–1 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkylacrylaten, wobei der Feststoffgehalt der Dispersion zwischen 30 Gew.-% und 60 Gew.-% liegt,
3. 0–0,5 Gew.-% bezogen auf das Polymer, einer Ppropfkomponente, chemisch eingebaut im Emulsionspolymerisat.
4. einem ethylenisch ungesättigten Monomer-System. Das Monomer-System der Komponente B enthält 0,1–5 Gew.-%, bezogen auf das ethylenisch ungesättigte Monomer-System, einen Aminaktivator oder einen Aktivator auf z. B. Vanadinbasis. Die Menge an ethylenisch ungesättigten Monomer-System in der Komponente B beträgt 1–50 Gew.-%, bezogen auf das bereits bekannte Emulsionspolymerisat.

**[0007]** Der Feststoffgehalt der Dispersionen A und B beträgt zwischen 30 und 60 Gew.-%.

**[0008]** Unter C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkylmethacrylaten werden Ester der Methacrylsäure verstanden, wie beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Heptylmethacrylat, Oktylmethacrylat, Isooctylmethacrylat und Ethylhexylmethacrylat sowie Cycloalkylmethacrylate, wie beispielsweise Cyclohexylmethacrylat oder Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Isobornylmethacrylat.

**[0009]** Unter C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkylacrylaten werden Ester der Acrylsäure verstanden, wie beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Heptylacrylat, Oktylacrylat, Isooctylacrylat und Ethylhexylacrylat sowie Cycloalkylacrylate, wie beispielsweise Cyclohexylacrylat.

**[0010]** Unter einem ethylenisch ungesättigten Monomer-System werden folgende Stoffe oder Stoffmischungen verstanden:

- C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkylmethacrylate, Bedeutung wie oben
- Hydroxyester der Methacrylsäure, wie beispielsweise: 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Etherester, wie beispielsweise (2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy)ethylmethacrylat 2-(2-Butoxyethoxy)ethylmethacrylat.

**[0011]** Das ethylenisch ungesättigte Monomer kann, in Bezug auf das wässrige Emulsionspolymerisat, in Gewichtsverhältnissen von 1%–50%, vorzugsweise von 10%–20% in Bezug auf Polymer in der Dispersion eingesetzt werden.

**[0012]** Als Ppropfkomponente im Polymer können in kleineren Anteilen Comonomere mit Allylgruppen, Hydroxylgruppen oder Mercaptogruppen und andere Verwendung finden.

**[0013]** Gegebenfalls können noch bis zu 0–5 Gew.-% Vernetzer oder Vernetzermischungen zugefügt werden. Als Vernetzer können beispielsweise verwendet werden:

1,4-Butandioldimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat.

**[0014]** Ein weiterer Bestandteil der Komponente A ist ein Peroxid.

**[0015]** Als Peroxid kommen beispielsweise Dibenzoylperoxid und Dilauroylperoxid in Betracht.

**[0016]** Die Komponente B verfügt über die gleiche Zusammensetzung wie die Komponente A, nur wird anstelle des Peroxids ein Amin, wie beispielsweise N, N-Dimethyl-

# DE 100 51 762 A 1

3

p-toluidin, N, N- bis -(2-Hydroxyethyl)-p-toluidin oder N,N- bis -(2-Hydroxypropyl)-p-toluidin eingebracht.

[0017] Das Peroxid und das Amin bilden ein Redox-System, das als Polymerisationsstarter verwendet wird.

[0018] Als Redox-Startersystem können sowohl die bereits erwähnten Peroxid/Amin-Systeme als auch Systeme aus Hydroperoxiden und Vanadinaktivatoren eingesetzt werden.

[0019] Als Hydroperoxide können z. B. tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Ketonperoxide verwendet werden. Als Ketonperoxide können beispielsweise Methyl-ethylketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid oder Cyclohexanonperoxid einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.

[0020] Als Vanadinaktivatoren können saure Vanadiphosphate in Kombination mit Coaktivatoren, wie beispielsweise Milchsäure, eingesetzt werden.

[0021] Die Komponenten A und B sind praktisch unbegrenzt lagerstabil und können getrennt oder vereinigt gelagert werden.

[0022] Es ist auch möglich, die Komponente A vorzulegen und den Aktivator der Komponente B in wässriger Lösung hinzuzufügen. Man erhält ebenfalls das erfindungsgemäße MO-PO-System.

[0023] Es ist weiter möglich, die Komponente B vorzulegen und das Peroxid der Komponente A in wässriger Lösung hinzuzufügen.

## Herstellung des MO-PO-Systems

[0024] Die thermoplastische wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 50% Gew.-% und einer Mindestfilmbildungstemperatur von 5°C (bestimmt nach DIN 53787, Ausgabe 1974-02, Prüfung von wässrigen Kunststoff-Dispersionen; Bestimmung der Mindest-Filmbildungstemperatur und des Weißpunktes) (Plexitol B 500, hergestellt und vertrieben von der PolymerLatex GmbH) wird mit einem Monomer, hier z. B. Methacrylsäuremethylester, oder Methacrylsäurebutylester oder einem Gemisch aus den beiden Estern, gegebenenfalls noch mit weiteren Monomeren ((Meth)acrylester) in einem Rührkessel vorgelegt. (Gewichtsverhältnis Dispersion zu Monomer = 5 zu 20) und während 0,5–5 h unter Rühren bei 20°C eingequollen. Das Peroxid (1–5 Gew.-%, bezogen auf Monomer) wird im Monomer gelöst zugegeben. Dabei bleibt die Viskosität stabil.

[0025] Die Komponente B wird analog der Komponente A hergestellt, lediglich der Bestandteil des Redoxkatalysators wird ausgetauscht:  
Anstelle des Peroxids wird das Amin im Monomer gelöst und danach eingequollen.

[0026] Die beiden Komponenten A und B, jeweils versehen mit den Starterkomponenten, können auch vereinigt werden. Solange die Systeme in wässriger Dispersion vorliegen, sind sie praktisch unbegrenzt lagerstabil.

**Beispielrezeptur für die Verwendung des erfindungsgemäßen MO-PO-Systems als Bindemittel für Straßenmarkierungen**

### Variante A

[0027] Gleiche Gewichtsteile der Komponente A und der Komponente B werden vermischt und mit Hilfe eines Dispergators mit folgenden Zuschlagstoffen vermischt:

0,15–0,25 Teile TiO<sub>2</sub>

0,3–0,5 Teile Kreide

0,01–0,05 Teile Netzmittel

0,01–0,05 Teile Entschäumer

4

0,01–0,05 Teile Oberflächenhilfsmittel

[0028] Die fertige Mischung wird mit den üblichen Geräten auf den Asphalt oder den Beton aufgetragen und ergibt nach Verfilmung dauerhafte Straßenmarkierungen.

5

### Variante B

[0029] Anstelle der Mischung von aliquoten Teilen der Komponenten A und B kann man auch die doppelte Menge an Komponente A nehmen und die entsprechende Menge an Aktivator als wässrige Lösung hinzufügen.

10

### Rezepturen für Straßenmarkierungsmassen

#### Beispiel 1

= Bindemittel, bestehend aus den Teilen A und B

##### Teil A

20 250 g Plexitol B500  
12,5 g Methylmethacrylat  
2,6 g Dibenzoylperoxid 50%  
danach 1 Tag Quellzeit

25

##### Teil B

250 g Plexitol B500  
12,5 g Methylmethacrylat

30 1,3 g Diethylol-p-Toluidin

[0030] Jeweils 200 g Teil A und Teil B werden (siehe unten) werden mit verschiedenen Zuschlagstoffen versehen. Diese werden mit Hilfe eines Dispergators untergemischt. Vor dem Auftrag auf das Prüffeld werden beide Komponenten vermischt und noch mit 80 g Wasser verdünnt.

##### 200 g Teil A

40 1 g Surfonyl CT 136 (Netzmittel)  
2,5 g Agitan 281 (Entschäumer)  
1 g Natrosol 250 HBR  
75 g TiO<sub>2</sub> (2056)  
175 g Durcal 5 (Kreide)  
45 g Wasser

45

2,5 g Texanol (Oberflächenhilfsmittel)

##### 200 g Teil B

50 1 g Surfonyl CT 136 (Netzmittel)  
2,5 g Agitan (Entschäumer)  
1 g Natrosol 250 HBR  
75 g TiO<sub>2</sub> (2056)  
175 g Durcal 5 (Kreide)  
45 g Wasser

55

2,5 g Texanol (Oberflächenhilfsmittel)

#### Beispiel 2

[0031] Bindemittel bestehend aus:

60 500 g Plexitol B500  
25 g Methylmethacrylat  
2,6 g Dibenzoylperoxid 50%, danach 1 Tag Quellzeit  
[0032] 400 g des Bindemittels werden mit verschiedenen Zuschlagstoffen (siehe unten) versehen. Diese werden mit Hilfe eines Dispergators untergemischt. Vor dem Auftrag auf das Prüffeld wird die wässrige Diethylol-p-Toluidin-Lösung (siehe unten) zugegeben.

# DE 100 51 762 A 1

5

400 g Bindemittel

2 g Surfonyl CT 136 (Netzmittel)	
5 g Agitan 281 (Entschäumer)	
2 g Natrosol 250 HBR	5
150 g TiO <sub>2</sub> (2056)	
350 g Durcal 5 (Kreide)	
92 g Wasser	
5 g Texanol (Oberflächenhilfsmittel)	
[0033] Vor dem Auftrag auf das Prüffeld: Zugabe von	10
80 g VE-Wasser, darin aufgelöst 1 g Diethylo-p-Toluidin.	

## Beispiel 3

[0034] Bindemittel bestehend aus:	15
500 g Plextol B500	
25 g Methylmethacrylat	
1,25 g Triethylenglykoldimethacrylat	
2,6 g Dibenzoylperoxid 50%, danach 1 Tag Quellzeit	
[0035] Vorgehensweise wie bei den vorangegangenen	20
Beispiel 2.	

1400 g Bindemittel

2 g Surfonyl CT 136 (Netzmittel)	25
5 g Agitan 281 (Entschäumer)	
2 g Natrosol 250 HBR	
150 g TiO <sub>2</sub> (2056)	
350 g Durcal 5 (Kreide)	
92 g Wasser	30
5 g Texanol (Oberflächenhilfsmittel)	
[0036] Vor dem Auftragen auf das Prüffeld:	
80 g VE-Wasser, darin gelöst 1 g Diethylo-p-Toluidin.	
[0037] Die Versuchsergebnisse belegen, dass die Vergrauungstendenz und die Lochbildung bei der erfindungsgemäß 35	
ben Formulierung deutlich geringer ist als bei der Ver-	
gleichsmischung.	

[0038] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann als	
Bindemittel für Beschichtungsmassen und Straßenmarkie-	
rungen eingesetzt werden. Ferner lassen sich Anstriche her-	
stellen, die eine deutlich geringere Verschmutzungstendenz	40
aufweisen. Die erfindungsgemäßen Massen können weiter-	
hin als Heißsiegemassen für die Beschichtung von Alum-	
niumfolien verwendet werden, die dazu dienen, beispiels-	
weise Joghurtbecher aus Polystyrol oder Polyethylen oder	
Polypropylen oder Blisterpackungen von Medikamenten zu	
verschließen.	

[0039] Gegebenenfalls kann, um die Trocknung der Di-	
spersion zu beschleunigen, ein Emulgator des Typs wie in	
EP 409 459 verwendet werden. Verflüchtigt sich das NH <sub>3</sub> ,	50
so verliert der Emulgator an Wirksamkeit, die Dispersion	
wird instabil, die Teilchen fließen zusammen und verfilmen,	
und das eingequollene Monomer-Peroxid-Aktivator-System	
härtet aus.	

55

## Patentansprüche

1. Monomer-Polymer-System, bestehend aus folgen-  
den zwei Komponenten A und B, oder aus deren Mi-  
schung, wobei die Komponente A zusammengesetzt ist 60  
aus:

- aa) einem Emulsionspolymerisat aus 1-99 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylacrylat, 99-1 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Al-  
kylmethacrylat, 0-0,5 Gew.-% einer Ppropfkom-  
ponente
- ab) einem eingequollenen ethylenisch ungesät-  
tigten Monomeren und
- aba) einem Polymerisationsstarter, gelöst im

6

- ethylenisch ungesättigten Monomer  
wobei die Komponente B besteht aus:
- ba) einem Emulsionspolymerisat aus 1-99 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylacrylat, 99-1 Gew.-%, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Al-  
kylmethacrylat, 0-0,5 Gew.-% einer Ppropfkom-  
ponente
  - bb) eingequollenen ethylenisch ungesättigten  
Monomeren und
  - bba) einem Polymerisationsaktivator, gelöst im  
ethylenisch ungesättigten Monomer.
2. Polymerisationsaktivator, bestehend aus tertären  
arylaliphatischen Aminen.
  3. Polymerisationsaktivator nach Anspruch 2, dadurch  
gekennzeichnet, dass als Polymerisationsaktivator Di-  
methyl-p-toluidin, Diethylol-p-toluidin, Dipropyl-p-to-  
luidin oder Metallaktivatoren wie z. B. Vanan-  
dinphosphat und Milchsäure, verwendet werden.
  4. Polymersationsstarter, bestehend aus Diacylperoxi-  
den.
  5. Polymerisationsstarter nach Anspruch 4, dadurch  
gekennzeichnet, dass als Polymerisationsstarter Diben-  
zoylperoxid, Dilaurylperoxid oder Hydroperoxide oder  
Ketonperoxide verwendet werden.
  6. Verwendung des Mo-Po-Systems nach Ansprüchen  
1-5 als Bindemittel für Strassenmarkierungen.
  7. Verwendung des MO-PO-Systems nach Ansprü-  
chen 1-5 zur Herstellung von Fußbodenbeschichtun-  
gen.
  8. Verwendung des MO-PO-Systems nach Ansprü-  
chen 1-5 als Bindemittel für Anstriche.
  9. Verwendung des MO PO-Systems nach Ansprüchen  
1-5 für Heißsiegemassen.